

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58120643
PUBLICATION DATE : 18-07-83

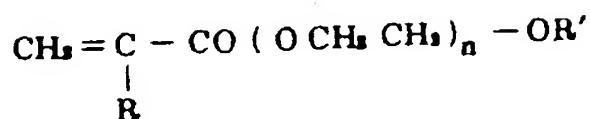
APPLICATION DATE : 11-01-82
APPLICATION NUMBER : 57003169

APPLICANT : HITACHI CHEM CO LTD;

INVENTOR : SUGITANI HATSUO;

INT.CL. : C08J 9/04

TITLE : EXPANDABLE STYRENE RESIN
COMPOSITION



ABSTRACT : PURPOSE: To prepare the titled composition having smooth and beautiful surface and high strength, and containing fine bubbles, by copolymerizing a styrene monomer with a specific vinyl compound and foaming the copolymer with a foaming agent.

CONSTITUTION: A styrene-type monomer such as styrene (≥50wt%), is mixed with a compound of formula (R is H or CH₃; R' is 1-4C alkyl; n is integer of 1-50) and copolymerized. The copolymer is mixed with a foaming agent (e.g. methyl chloride) and foamed by heating to obtain the objective product. A vinyl monomer other than styrene (e.g. acrylonitrile) may be used as a copolymerizing component in combination with the above components.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—120643

⑬ Int. Cl.³
C 08 J 9/04

識別記号
C E T

庁内整理番号
7438—4F

⑭ 公開 昭和58年(1983)7月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 発泡性スチレン系樹脂組成物

⑯ 発明者 杉谷初雄

⑰ 特 願 昭57—3169

⑱ 出 願 昭57(1982)1月11日

⑲ 発明者 工藤武男
市原市五井南海岸14番地日立化
成工業株式会社五井工場内

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社茨城研究所内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

㉑ 代理人 弁理士 若林邦彦

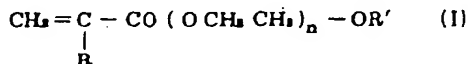
明 細 書

1. 発明の名称

発泡性スチレン系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. スチレン系樹脂および発泡剤を含有してなる発泡性スチレン系樹脂組成物において、該スチレン系樹脂がスチレン系単量体と一般式 (I)



(ただし、式中、RはH又はCH₃であり、R'は炭素数1～4のアルキル基であり、nは1～50の整数である)で表わされる化合物を含む重合体からなる発泡性スチレン系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は発泡性スチレン系樹脂組成物に関するものであつて、その目的とするところは、これを加熱して発泡せしめたとき、組成物中に生成する気泡を小さくすることにある。

従来、スチレン系樹脂粒子にプロパン、ブタン、ペンタン、塩化メチル、ジクロロフルオロメタン等の易揮発性の発泡剤を含浸させた発泡性スチレン系樹脂粒子は一般に水蒸気等で加熱してその中に多数の小気泡(セル)を生成させた予備発泡粒子としたのち、この予備発泡粒子を開鎖型の型窩中に充填して加熱し、上記予備発泡粒子を、さらに発泡させると同時に互いに融着させて型通りの多泡性スチレン系成形体とされる。このようにして作られた成形発泡体は食品容器、緩衝材、断熱材、漁函、浮子等に使
用されるが、このものの成形時間、強度、表面状態等の製品特性は発泡時の気泡数に大きく左右される。したがつて使用目的に適した特性を成形体に付与するには発泡体の気泡数を任意に調節する必要が生じる。しかし気泡数を支配する因子は発泡剤の種類、含有量および含浸温度以外にスチレン系樹脂の重合度その他の要因による影響を受けるものであり、このような要因の中には明確にされていないため、気泡数を任

意に調節することは甚だ困難である。そのため一般に従来の発泡性スチレン系樹脂粒子には次に示す欠点がある。

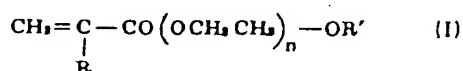
- 1) 樹脂粒子を製造直後に発泡させると気泡体の断面の気泡数が少なく、その大きさが不均一である。このため製造後、気泡の大きさが均一化するまで長期の熟成期間が必要である。
- 2) 熟成後に発泡させた場合、気泡の大きさは均一化するが気泡数が少ない(約60倍のカサ倍数の場合、発泡粒子切断面における1mm²当りの気泡数は50個以下)。また気泡が粗大であるために気泡膜が厚く、成形時には気泡内の残ガスの逸散が遅く、完全に冷却しないで成形品を取り出すと膨張、変形を引起す。そのため冷却に長時間を要し、作業効率が悪い。更に気泡が粗大であるために、成形体表面のなめらかさにかげ、カット物成形体の切断面も粗悪なものになってしまう。
- 3) 製造後の樹脂粒子を夏季気温程度の温度に保管した後発泡させると、発泡体の切断面の

気泡が粗くなるため、夏季気温以下の保冷庫に貯蔵する必要がある。

本発明者は通常の方法で得られた発泡性スチレン系樹脂発泡体の気泡数と製造後の熟成期間および成形品特性(成形時間、強度、表面状態等)の関連について調べた結果、発泡時のカサ倍数が約60倍で比較すると発泡粒子の切断面における1mm²中の気泡数が50~300個程度の範囲のものが製造後の熟成期間が短い成形時間が短い、成形体の強度が強い。表面がなめらかで美しく、カット面はきれいな等、成形体としてすぐれた特性を持つことを確かめた。そこで発泡体の気泡数を任意に調節する方法を見出し、1mm²中の気泡数を50~300個の範囲で調節できれば、すぐれた成形体特性を持つ発泡性スチレン系樹脂を得ることができると考え鋭意研究を積み重ねた結果、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明はスチレン系樹脂および発泡剤を含有してなる発泡性スチレン系樹脂

組成物において、該スチレン系樹脂がスチレン系単量体と一般式(I)



(ただし、式中、RはH又はCH₃であり、R'は炭素数1~4のアルキル基であり、nは1~50の整数である)で表わされる化合物の共重合体からなる発泡性スチレン系樹脂組成物に関する。

本発明において、スチレン系単量体とはスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等の置換スチレンである。

スチレン系単量体と共重合させる一般式(I)で表わされる化合物はスチレン系樹脂中、成分として0.01~6重量%の範囲含まれるのが好ましく、特に0.1~2重量%の範囲で含まれるのが好ましい。なお、0.01重量%未満の使用では本発明の効果が小さくなり、6重量%を超えると気泡数が多くなりすぎて

(300ヶ以上/mm²)気泡膜が薄くなるため、成形時には水蒸気により気泡膜が融け、セル破壊が起こりやすくなる。

一般式(I)中、基Rは~~水素~~又は~~メチル~~基であり、基R'は、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基であり、nは1~50の整数である。

本発明のスチレン系樹脂は、スチレン系単量体と一般式(I)で表わされる化合物を共重合させて得ることができるが、このとき、他の共重合成分として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアニ化ビニル化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート等のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、塩化ビニル等のうち、一種または二種以上併用してもよい。

上記スチレン系樹脂は、発泡倍率、成形品

の融着および表面外観、製造サイクル等の点から、その構成成分中にスチレン系単量体を50重量%以上含有するのが好ましい。

上記共重合の方法は、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等任意である。

共重合に際し、好適な重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクロロベンゾイル、ジクミルペルオキシド、ジ-第3-ブチルペルオキシド、2,5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシン-3、1,3-ビス(第3ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、過酸化ラウロイル、第3-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルペルオキシ)ヘキサノールおよび第3ブチルペルベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビス-イソブチロニトリル、~~アゾビス~~ジメチルアゾジイソブチレート等のアゾ系化

合物があり、これらの一種又は二種以上が使用できる。この使用量は重合成分の種類および得られる重合体の目的とする分子量により決められるものであるが、好ましくは重合成分に対して0.1~4.0重量%使用される。

上記において、懸濁重合する場合、水性媒体中で重合させられるが、この場合、分散剤として難溶性リン酸塩、水溶性高分子保護コロイドなどを重合系に添加することができる。難溶性リン酸塩としては、磷酸三カルシウム、磷酸マグネシウム等がある。高分子保護コロイドとしてはポリビニルアルコール、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、ポリアクリル酸ナトリウム等がある。難溶性リン酸塩は重合系に存在する物質全量に対して0.01重量%以上、水溶性高分子保護コロイドは1~0.001重量%の範囲で使用されるのが好ましい。その他、陰イオン系界面活性剤、水溶性無機塩を

重合系に添加することができる。

上記において、溶液重合するにはキシレン、トルエン等の有機溶媒が使用できる。

なお、上記共重合に際し、ポリスチレン又はスチレン系共重合体粒子を水中に懸濁しておき、攪拌しながら加熱し、スチレン系単量体、一般式(I)で表わされる化合物、必要に応じて他のモノマーを^{共重合体}加えることができる。

さらに、上記のようにして得られたスチレン系樹脂をスチレン系単量体に溶解後、懸濁重合、バルク重合、溶液重合等により最終的に、本発明のスチレン系樹脂を得ることができる。

本発明の一成分である発泡剤としては、組み合わせて使用するスチレン系樹脂の軟化点より低い沸点を有し、かつスチレン系樹脂を溶解しないか、又は僅かに膨潤させるだけの性質をもつたものを使用する。かかる発泡剤としては、プロパン、ブタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロ

ペンタン等の環式脂肪族炭化水素類及びメチルクロライド、ジクロロジフルオロメタン等のハロゲン化炭化水素類を挙げることができる。発泡剤の使用量はスチレン系樹脂に対して1~20重量%、好ましくは3~15重量%の割合である。

上記発泡剤のうち、プロパンおよびブタンが単独又は併用で用いられるときはポリスチレン又はスチレン系共重合体の溶剤を少量用いることが好ましい。かかる溶剤の例としてはエチレンジクロライド、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等を挙げることができる。

一般式(I)で表わされる^{化合物を有して}重合可能なスチレン系樹脂に発泡剤を含浸する方法は、該スチレン系樹脂の粒子(懸濁重合で得られたもの)やペレット化したものを水性媒体に懸濁させ、これに発泡剤を圧入する方法、上記スチレン系樹脂と発泡剤を混練する方法、上記スチレ

ン系樹脂を発泡剤（液状）に浸漬する方法などがある。また、上記スチレン系樹脂を懸濁重合によつて得る場合は、その重合途中、好ましくはモノマーの転化率が50重量%以上の時点で発泡剤を圧入して行なうことができる。

なお、本発明に係る樹脂組成物に、顔料、離染剤、酸化防止剤、帯電防止剤等の公知の添加剤を含有させてもよい。

本発明に係る発泡性スチレン系樹脂組成物の発泡は加熱、減圧などの方法で行なわれる。その方法は広く工業的に行なわれているスチレン系樹脂の発泡、成形方法がそのまま適用できる。例えば樹脂が粒子の場合は水蒸気による予備発泡を行なった後、金型中でさらに水蒸気発泡し、成形品をえることができる。また押出し発泡機を用いて発泡体をえることもできる。

本発明に係る発泡性スチレン系樹脂組成物の発泡倍率は低倍率から高倍率まで任意に選

択することができる。

本発明に係る発泡性スチレン系樹脂組成物には次に示す特長がある。

- 1) 製造直後に発泡させた発泡体の断面のセル数は多く、その大きさは均一である。そのため熟成期間は短くてすむ。
- 2) 熟成後に発泡させた場合のセル数は多く（約60倍のカサ倍数の場合、発泡粒子の切断面における1mm²当りのセル数は50～300個）したがって成形時における冷却時間が短くてすみ作業効率がよい。成形体表面のなめらかさがあつて美しく、カット物成形体の切断面もきれいである。

つぎに本発明の実施例を示す。

実施例1

4ℓの回転攪拌機付オートクレーブにポリビニルアルコール（ゴーセノールKH-20、日本合成化学製）の0.005%水溶液1100g、スチレン1.000g、過酸化ベンゾイル3.0g、過安息香酸ブチル0.5g及びメトキシポリエチレング

（メタシエレン重のく）重し数を示す。以下同様。）
リコールメタクリレート（n=9、NKエステル

M-9G（新中村化学工業株式会社商品名）10gを仕込み攪拌しながら1時間後に90℃になるように昇温する。以後90℃に保ちつつ重合を進める。ときどき懸濁液の1部をサンプリングし、油滴の比重を比重法で測定し、重合転化率を調べる。重合転化率が95%以上となつた時点でポリビニルアルコールを加えて水層中のポリビニルアルコール濃度を0.4%としたのち、エチルベンゼン20gを加えて、さらに20分後にブタンガス180mlを窒素ガスで圧入する。ブタンの圧入終了後再び昇温を始め、1時間後に105℃とし以後この温度で6時間攪拌を続ける。この後30℃まで冷却し、系内の余剰ガスを排出し、戸別、乾燥後、分餾して粒子径（0.84～1.19μm）の揃つた発泡性スチレン樹脂組成物の粒子を得た。このものを4日間冷所にて熟成したのち、カサ倍数60倍に予備発泡し、24時間後に金型に充填し、スチーム成型機で一定の条件のもとで成形を行なつた。

実施例2

（メタシエレン重のく）重し数を示す。以下同様。）
メトキシポリエチレングリコール（n=9、NKエステル、M-9G）の代わりにメトキシポリエチレングリコールメタクリレート（n=23、NKエステルM-23G（新中村化学工業株式会社商品名））を10g使用する以外は実施例1と同じ。

実施例3

（メタシエレン重のく）重し数を示す。以下同様。）
メトキシポリエチレングリコール（n=9、NKエステル、M-9G）の代わりにメトキシポリエチレングリコールアクリレート（n=4、NKエステルAM-4G（新中村化学工業株式会社商品名））を10g使用する以外は実施例1と同じ。

実施例4

実施例1の中でメトキシポリエチレングリコールメタクリレート（n=9）をスチレンに溶解せず、スチレンのみで重合を開始し、スチレンの重合転化率30重量%の時点でメトキシポリエチレングリコールメタクリレート（n=9）を懸濁液

中に添加した以外は実施例1に準じて行なつた。

実施例5

4ℓの回転攪拌機付オートクレーブにポリビニルアルコール(ゴーセノールKH-20, 日本合成化学製)の0.3%水溶液1800gとポリステレン粒子(0.71~1.0mm径のもの)1050gを仕込み、かきまぜながら系内温度を80℃に昇温した。ステレン420gとメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(n=9)15gの溶解液のうち110gずつ20分間隔で3回滴下した。つぎに残りの単量体にベンゾイルパーオキサイド^{2.10}g, 第3ブチルパーベンゾエート^{0.6}gを溶解し、3回目の溶解液添加後30分後に同様に添加した。更に3時間反応を続けたのち冷却して粒子径の揃ったビニル系重合体粒子を得た。これにエチルベンゼン30g添加し、80℃まで昇温したのち、ブタンガス250mlを窒素ガスで圧入した。ブタンガス圧入終了後30分ののちに、再び昇温を始め2時間後に115℃とし以後この温度に保ちつつ3時間攪拌を続けた。この後30

セン24g添加しさらにブタンガス210mlを窒素ガスで圧入した。ブタンガス圧入後30分ののち再び昇温を始め、2時間後に115℃とし以後この温度に保ちつつ3時間攪拌を続けた。この後30℃まで冷却し、系内の余剰ガスを排出し、戸別乾燥して発泡性ステレン系樹脂組成物の粒子をえた。この粒子を実施例1に準じて成形した。

実施例7

発泡性ステレン系樹脂組成物粒子を実施例1の方法により製造し、その後、熟成温度を40℃、熟成期間を4日間として実施例1に準じて試験した。

比較例1

メトキシポリエチレングリコールメタクリレートを使用しないこと以外は実施例1と同じに行なつた。

比較例2

メトキシポリエチレングリコール^(メタクリレート)を使用しないこと以外は実施例5と同じに行なつた。

比較例3

メトキシポリエチレングリコール^(メタクリレート)を使用しない

ことまで冷却し、系内の余剰ガスを排出し、戸別乾燥して、発泡性ステレン系樹脂組成物の粒子を得た。この粒子を実施例1に準じて成形した。

実施例6

4ℓの四つ口フラスコにキシロール1800gをとり不活性ガスを通じ攪拌しながら100℃まで加熱し、これにステレン1200g, アゾビスイソブチロニトリル15g及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(n=9)²⁴gの混合液を2時間で滴下した。滴下後、反応温度を140℃に上げさらに3時間反応を進めたのち終点とした。ついで、溶剤として使用したキシロールは加熱蒸留して分離した。このようにして製造したステレン系樹脂をペレット成形機を用いてペレット化した後、4ℓの回転攪拌機付オートクレーブにイオン交換水1500g塩基性リン酸カルシウム30gとドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.15g, 炭酸カルシウム4.5gとペレット1200gを仕込み、かきまぜながら系内の温度を80℃に昇温した。昇温後、エチルベン

ゼン24g添加しさらにブタンガス210mlを窒素ガスで圧入した。ブタンガス圧入後30分ののち再び昇温を始め、2時間後に115℃とし以後この温度に保ちつつ3時間攪拌を続けた。この後30℃まで冷却し、系内の余剰ガスを排出し、戸別乾燥して発泡性ステレン系樹脂組成物の粒子をえた。この粒子を実施例1に準じて成形した。

比較例4

メトキシポリエチレングリコール^(メタクリレート)を使用しないこと以外は実施例7と同じに行なつた。

上記の各実施例および比較例で得られた発泡性ステレン系樹脂組成物の特性値をまとめて表1に示す。

表1 発泡体の特性比較

項目	カサ倍率60倍に発泡したときの発泡粒子切断面に於ける1mm ² 当りの気泡数と気泡の大きさの均一性	
	気泡数(個/mm ²)	気泡の大きさの均一性
実施例1	150前後	均一
2	200	均一
3	180	均一
4	170	均一
5	250	均一
6	200	均一
7	150	均一
比較例1	30前後	不均一
2	40	不均一
3	30	不均一
4	20	不均一

この発明により、発泡体としたときに気泡数の多い発泡性スチレン系樹脂粒子を製造することができる。従来技術で造られた発泡性スチレン系樹脂粒子は約60倍のカサ倍数の場合、発泡粒子切断面に於ける1mm²当りの気泡数は50個以下であったが、本発明により気泡数は50～300個に増加した。気泡数の増加により発泡性粒子および発泡成形品に次の特長が付加される。

- 1) 発泡性粒子の熟成期間の短縮ができる。
- 2) 成形時間が短縮できる。
- 3) 発泡成形体の強度が増す。
- 4) 発泡成形体表面がなめらかで美しい。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

